

## Polymerzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung sowie daraus hergestellte Karosserieverkleidungsteile.

Solche Karosserieverkleidungsteile sind geeignet, im montierten Zustand die in der 5 kathodischen Tauchlackierung auftretenden Temperaturen von ca 200°C ohne Verformung zu überstehen, weiterhin sind sie – zum Erreichen einer Class A-Oberfläche – frei von Glasfaserzusatz.

Im Automobilbau werden Karosserieverkleidungsteile wie Stoßfänger oder Kotflügel 10 in der Regel aus Metall hergestellt. Aus Gründen der Gewichtersparnis und des Kostenvorteils bei Bagatellschäden finden jedoch zunehmend Kunststoffe Verwendung. Als Duroplaste werden faserverstärkte ungesättigte Polyester und Polyurethane eingesetzt. Die gängigsten Thermoplaste sind – aus Kostengründen – elastomermodifizierte Polypropylene. Für optisch und mechanisch anspruchsvollere Anwendungen werden Zusammensetzungen auf Basis verschiedener Polyester, weiterhin 15 Polymerblends auf Basis von Polyphenylenoxid und Polyamid, verwendet.

Karosserieverkleidungsteile aus Kunststoff können entweder getrennt von der Metallkarosserie lackiert werden (offline), oder in den Karosserielackierungsvorgang integriert werden. Im letzteren Fall unterscheidet man, ob die Montage des Kunststoffteiles vor (online) oder nach der kathodischen Tauchlackierung (inline) stattfindet. Bei 20 der Online-Lackierung treten Temperaturen im Bereich zwischen 195 und 210°C auf, die eine entsprechende Wärmeformbeständigkeit der eingesetzten Materialien voraussetzen.

25

Die Formbeständigkeit von Materialien in der Wärme kann nach verschiedenen Verfahren ermittelt werden. Die Formbeständigkeit HDT nach DIN 53461 ist die Temperatur, bei welcher der in einem flüssigen Wärmeübertragungsmittel gleichmäßig steigend erwärmte und beiderseitig gelagerte Biegeprobekörper unter einer bestimmten 30 mittig aufgebrachten Kraft eine definierte Durchbiegung erreicht.

Die Formbeständigkeit in der Wärme nach Martens nach DIN 53462 ist gekennzeichnet durch die Temperatur, der in Luft mit einer festgelegten Aufheizgeschwindigkeit erwärmte Probekörper unter Krafteinwirkung um einen festgelegten Betrag durchgebogen hat. Die Vicat-Erweichungstemperatur nach DIN ISO 306 ist die Temperatur, bei der ein festgelegter Eindringkörper unter einer Kraft von 10 oder 50N bei gleichmäßiger Steigung der Temperatur 1mm tief in die Oberfläche eines Kunststoffprobekörpers eindringt.

Als Maß für die Formbeständigkeit eines Karosserieverkleidungsteiles in der Wärme hat sich für eine praxisgerechte Beurteilung der sogenannte Heat Sag Test bewährt. Dabei wird ein 4 mm dicker Zugstab nach ISO 3167, hergestellt über Spritzguss nach DIN ISO 294, horizontal in eine Vorrichtung eingespannt und bei einer festgelegten Temperatur nach einer festgelegten Dauer die Abweichung von der Horizontalen in Millimeter bestimmt.

Werden Metall- und Kunststoffteile nebeneinander an einer Karosserie verbaut, liegt es aus Kostengründen und aus Gründen der Farbkonstanz nahe, auch die Kunststoffteile mit der herkömmlichen, für Metallteile üblichen, Grundierung und Lackierung zu versehen.

Herkömmliche Polymere genügen, wie schon ausgeführt, in den Eigenschaften Wärmeformbeständigkeit den Bedingungen der Grundierung, also der kathodischen Tauchlackierung, nicht, vor allem, wenn zusätzlich eine erhöhte Kälteschlagzähigkeit in Verbindung mit einem geringen thermischen Längenausdehnungskoeffizient und einer Class-A-Oberfläche gefordert wird.

Daher wurde in den letzten Jahren versucht, entsprechend geeignete Polymerzusammensetzungen zu entwickeln, wie nachfolgend beispielhaft aufgeführt ist.

Thermoplastische Polymerzusammensetzungen sind beispielsweise aus US-A-3379792 bekannt. Darin wird eine Polymerzusammensetzung aus Polyphenylenether und Polyamid beschrieben, die verbesserten Fließeigenschaften gegenüber reinem Polyphenylenoxid zeigt.

Die Verarbeitbarkeit solcher Zusammensetzungen insbesondere über Spritzguss bleibt jedoch bei den erzielbaren MFR-Werten kleiner 10g/min (280°C/5kg) nach wie vor schlecht. Aufgrund der letztlich unzureichenden Glasübergangstemperatur und des amorphen Charakters des Polyphenylenethers zeigen die Polymerzusammensetzungen nach US-A- 3379792 ein geringes Steifigkeitsniveau und ein schlechtes Standverhalten bei Temperaturen größer 180°C. Verbunden mit der eingeschränkten Fließfähigkeit kommt es insbesondere bei größeren, dünnwandigen Bauteilen zu Oberflächenproblemen in Form von Welligkeit, Unruhe und Abzeichnungen, die eine aufwendige, kostenintensive Nacharbeit der Kunststoffteile mit sich bringt.

10 Blendzusammensetzungen auf der Basis von syndiotaktischen Polymeren sind zum Beispiel aus WO 99/14273 bekannt. Darin wird eine Zusammensetzung beschrieben, die im wesentlichen aus folgenden Komponenten besteht:

- (a) einem syndiotaktischen monovinylaromatischen Polymer;
- (b) einem Polyamid;
- (c) einem Verträglichkeitsvermittler für (a) und (b);
- (d) einem gummiartigen Elastomer;
- (e) einen domänebildenden Kautschuk; und
- (f) einem funktionalisierten Polyolefinkautschuk.

20 Allerdings weisen herkömmlichen Produkte aus diesen Polymermaterialien Nachteile im Wärmestandverhalten bei Belastung nahe oder oberhalb von 200°C auf. So ist im Heat Sag Test bei 250°C über einen Zeitraum von 30 min. die Abweichung der Probekörper von der Horizontalen größer 50 mm.

25 Die bekannten thermoplastischen Materialien auf Basis von elastomermodifiziertem Polypropylen und Polyestergemische erfüllen die Temperaturanforderungen an on-line-lackierfähige Karosserieverkleidungsteile bei weitem nicht, Blends auf Basis Polyphenylenoxid und Polyamid nur unzureichend. Weiterhin sind sowohl Fließfähigkeit als auch Optik für die Praxis nicht zufriedenstellend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Polymerzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die im Heat Sag Test bei 250°C/30 min. eine Abweichung

von der Horizontalen am Probekörper kleiner 15mm aufweist, die geeignet ist zur Herstellung von Karosserieteilen, die über eine hohe Oberflächenqualität verfügen, sowie gute Schlagzähigkeit und eine niedrige thermische Längenausdehnung mit hoher Steifigkeit vereinen und kostengünstig herstellbar sind. Insbesondere sollte die

5 Polymerzusammensetzung dieser Karosserieverkleidungsteile in der Schmelze über eine hohe Fließfähigkeit verfügen.

Erfindungsgemäß gelöst wird diese Aufgabe durch eine Polymerzusammensetzung, umfassend:

10 (A) ein Polyamid  
(B) ein syndiotaktisches monovinylaromatisches Homo- oder Copolymer  
(C) ein Polystyrol-Copolymer oder Polystyrolpropfcopolymer und  
(D) einen Schlagzähmodifizier

15 Im Folgenden wird die Erfindung näher erläutert.

Komponente (A) der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung ist zu 100 Gewichtsanteilen in der Polymerzusammensetzung enthalten und ist ein thermoplastisches Polyamid, umfassend als polyamidbildende Monomere Lactame wie z. B. ε-

20 Caprolactam, Capryllactam, Laurinlactam und Φnantlactam sowie Mischungen aus diesen Monomeren. Als weitere polyamidbildende Monomere können Dicarbonsäuren, wie Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Azelainsäure, Pimelinsäuren, Adipinsäure, Korksäure, Sebazinsäure sowie Terephthalsäure und Isophthalsäure und Diamine wie Alkyldiamine mit 4 bis 12 Alkylgruppen, wie Tetra-  
25 methylendiamin, Hexamethylendiamin und Octamethylendiamin, oder 2,2-Bis(4-aminophenyl)-propan, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, m-Xylylendiamin oder Bis(4-aminophenyl)methan, sowie Mischungen von Diaminen mit Dicarbonsäuren in beliebigen Kombinationen im Verhältnis zueinander wie Hexamethylendiammoniumadi-  
30 pat, Tetramethylendiammoniumadiapat oder Hexamethylendiammoniumterephthalat zum Einsatz kommen.

Besonders bevorzugte Polyamide sind Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 46, Polyamid MXD6 und Mischungen aus diesen Polyamiden.

Das syndiotaktische monovinylaromatische Homo- oder Copolymer (Komponente B) kann ein syndiotaktisches Polystyrol-Homo- oder Copolymeres sein, bevorzugt mit 80-100% syndiotaktischen Diaden, einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 50.000 bis 2.500.000 und einem Schmelzpunkt von 160 bis 310°C. Der Gewichts-  
5 anteil der Komponenten (B), bezogen auf die Komponente (A), kann zwischen 0,1 und 80 Teilen betragen.

Das Polystyrolcopolymere (C) kann ein Poly(styrol-co-acrylnitril)-; Poly(styrol-co-methylvinyloxazolin)-; Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)-; Poly(styrol-co-methyl-  
10 vinyloxazolin-co-acrylnitril)- oder Poly(styrol-co-maleinsäureimid)-copolymeres sein. Weiterhin kann das Polystyrolcopolymere (C) ein Gemisch aus zwei oder mehreren der vorstehend genannten Polymere sein.

15 Komponente (C) kann auch ein Polystyrolpropfcopolymeres, das aus syndiotaktischem Polystyrol durch Propfen von Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid oder (Meth)Acrylsäure und deren Ester entstanden ist, sein.

Der Gewichtsanteil der Komponente (C), bezogen auf die Komponente A, kann zwischen 0,1 und 50 Teilen betragen.  
20

Besonders bevorzugt sind Poly(styrol-co-maleinsäureimid)-copolymere, bei denen die Maleinsäureanhydridgruppen nur teilweise imidisiert sind und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht zwischen 80.000 und 200.000 aufweisen. Der Gehalt an unreg-  
25 agierten Maleinsäureanhydridgruppen bei den Poly(styrol-co-maleinsäureimid)-copolymeren kann zwischen 0,1 und 10mol% betragen und der Gehalt an Maleini-  
midgruppen zwischen 0,1 und 50mol% betragen, die Glasübergangstemperatur liegt zwischen 150 und 195°C.

30 Ganz besonders bevorzugt sind Poly(styrol-co-maleinsäureimid)-copolymere mit Glasübergangstemperatur 195°C.

Die Komponente (C) der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung wirkt dabei nicht nur als Phasenvermittler für (A) und (B), sondern insbesondere auch als Hoch-temperaturmodifizier. Dadurch wird das Wärmestandverhalten nahe oder oberhalb von 200°C erheblich verbessert.

Der Schlagzähmodifizier (D) kann ein Naturkautschuk; Polybutadien; Polyisopren; Polyisobutylen; ein Mischpolymerisat des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und anderen Comonomeren, ein hydriertes Mischpolymerisat und/oder ein Mischpolymerisat, das durch Ppropfen mit Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure und deren Ester entstanden ist, sein. Der Schlagzähmodifizier (D) kann auch ein Ppropfkautschuk mit einem vernetzen elastomeren Kern, der aus Butadien, Isopren oder Alkylacrylaten besteht und eine Ppropfhülle aus Polystyrol hat; ein unpolares oder polares Olefinhomo- und Copolymeres wie Ethylen-Propylen-, Ethylen-Propylen-Dien- und Ethylen-Octen- oder Ethylen-Vinylacteat-Kautschuk oder ein unpolares oder polares Olefinhomo- und Copolymeres, das durch Ppropfen mit Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, (Méth)acrylsäure und deren Ester entstanden ist, sein. Der Schlagzähmodifizier (D) kann auch ein carbonsäurefunktionalisiertes Copolymeres wie Poly(ethen-co-(meth)acrylsäure) oder Poly(ethen-co-1-olefin-co-(meth)acrylsäure) sein, wobei das 1-Olefin ein Alken oder ein ungesättigter (Meth)Acrylsäureester mit mehr als 4 Atomen ist, einschließlich solchen Copolymeren, in denen die Säuregruppen teilweise mit Metallionen neutralisiert sind.

Besonders bevorzugt sind durch Ppropfen mit Maleinsäureanhydrid funktionalsierte Mischpolymerisate des Butadiens mit Styrol, unpolare oder polare Olefinhomo- und Copolymeren, die durch Ppropfen mit Maleinsäureanhydrid entstanden sind und carbonsäurefunktionalisierte Copolymeren wie Poly(ethen-co-(meth)acrylsäure) oder Poly(ethen-co-1-olefin-co-(meth)acrylsäure), in denen die Säuregruppen teilweise mit Metallionen neutralisiert sind.

Der Gewichtsanteil der Komponenten (D), bezogen auf die Komponente (A), kann zwischen 0,1 und 50 Teilen betragen.

Die Polymerzusammensetzung der Karosserieverkleidungsteile kann gegebenenfalls bis zu 200 Gewichtsanteile Zusätze, bezogen auf Komponente (A), enthalten, in Form von bis zu 5 Gewichtsanteilen Gleit- oder Verarbeitungshilfsmittel, bis zu 5 Gewichtsanteilen Pigmente, bis zu 2 Gewichtsanteilen Nukleierungsmittel, bis zu 1 Gewichtsanteil Stabilisatoren, bis zu 2 Gewichtsanteilen Treibmittel, bis zu 2 Gewichtsanteilen Antistatika, bis zu 100 Gewichtsanteilen Prozessöle, bis zu 100 Ge-

wichtsanteilen Füllstoffe und/oder Flammschutzmittel und bis zu 50 Gewichtsanteilen Leitfähigkeitsadditive.

Der Zusatz von leitfähigen Additiven zu Polymeren oder Polymerzusammensetzungen erlaubt eine Lackierung des Polymerteils im elektrostatischen Feld; hierbei folgen die elektrostatisch geladenen Lackteilchen den elektrischen Feldlinien von der Lackerpistole zum zu lackierenden Substrat. Hierbei ist vorteilhaft, dass der Lackauftrag besonders gleichmäßig erfolgt, also "Wolkenbildung" vermieden werden, weiterhin, dass der sog. Lack-Oberspray erheblich reduziert wird.

Da Leitfähigkeitsadditive die mechanischen Eigenschaften einer Polymerzusammensetzung erheblich beeinflussen können, ist ihre Auswahl und die für ihre Einarbeitung gewählte Verfahrenstechnik entscheidend.

Bevorzugte Leitfähigkeitsadditive sind Leitruße, Leitfähigkeitsgraphit, Metallpartikel, Kohlenstoff-Nanoröhrchen, PAN-Kohlenstoff-Fasern, Vernickelte Kohlenstoff-Fasern, Recycelte Kohlenstoff-Fasern, Metallbeschichtete Glasfasern oder Keramikfaser (Whisker). Ganz besonders bevorzugt sind Leitrusse mit Teilchengröße zwischen 10 und 60nm und Stickstoff-Adsorption zwischen 30 und 1500 m<sup>2</sup>/g, DBPA-Adsorption (Dibutylphthalat-Adsorption = Ölaufnahmevermögen) zwischen 40 und 450 cm<sup>3</sup>/100g.

Die Einarbeitung des Leitrußes kann dabei in reiner Pulver/Perlenform erfolgen oder über ein Leitrußvorcompound auf Basis von Komponente (A).

Als Füllstoffe finden z. B. Magnesiumhydroxid, Calciumcarbonat, Talkum, Wollastonit, Kieselsäuren und durch Kationen- oder Anionenaustausch modifizierte Silikate mit ionischen Schichtladungen, bevorzugt aufgeschlämmt in Öl- oder Fettkomponenten Anwendung.

In Sonderfällen können auch Glasfasern zugesetzt werden.

Die Polymerzusammensetzung der erfindungsgemäßen Karosserieverkleidungsteile kann in bekannter Weise durch Mischen und Erwärmen der einzelnen Komponenten, vorzugsweise unter Einwirkung von Scherkräften, in einem Aufbereitungsaggregat

hergestellt werden. Sie lässt sich mittels Extrusions- oder Spritzgussverfahren zur Herstellung von Formteilen oder Halbzeug verarbeiten.

Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung wird bevorzugt im Automobilbau

5 zur Herstellung von Karosserieverkleidungsteilen verwendet. Solche Karosserieverkleidungsteile umfassen Kotflügel, Stoßfänger, Seitenteile, Tankklappe und/oder Türaußenhäute. Bevorzugt werden Sie im Spritzguss- und/oder Gasinnendruckverfahren hergestellt.

10 Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Die Zusammensetzungen sind in Gewichtsanteilen bezogen auf 100 Gewichtsanteile der Komponente (A) angegeben und betragen in den folgenden Beispielen bzw Ver-  
15 gleichsbeispielen:

<u>Beispiel 1:</u>	<u>Beispiel 2:</u>	<u>Beispiel 3:</u>
100 T Polyamid (Komponente A) [1]	100 T Polyamid (Komponente A) [1]	100 T Polyamid (Komponente A) [2]
42 T syndiotaktisches PS (Komponente B) [3]	42 T syndiotaktisches PS (Komponente B) [3]	42 T syndiotaktisches PS (Komponente B) [3]
8 T Polystyrolcopolymeres (Komponente C) [4]	8 T Polystyrolcopolymeres (Komponente C) [4]	8 T Polystyrolcopolymeres (Komponente C) [4]
17 T Schlagzähmodifizier [5]	17 T Schlagzähmodifizier [6]	17 T Schlagzähmodifizier [5]

<u>Beispiel 4:</u>
100 T Polyamid (Komponente A) [2]
42 T syndiotaktisches PS (Komponente B) [3]
8 T Polystyrolcopolymeres (Komponente C) [4]
17 T Schlagzähmodifizier [6]

Vergleichsbeispiel 1:	Vergleichsbeispiel 2:	Vergleichsbeispiel 3:
100 T Polyamid [1] 42 T PPE [8] 17 T Schlagzähmodifizier [9] 8 T Maleinsäureanhydrid-gepfropftes PPE	100 T Polyamid [7] 55 T syndiotaktisches PS [3] 18 Schlagzähmodifizier [6] 4 T Ölverstrecktes Ethylen-Octen-Copolymeres 9 T Fumarsäuregepfropftes PPE	PA/ABS-Blend [10]

[1] Polyamid im Beispiel 1: Polyamid 66, Schmelzpunkt 260°C, spezifische Dichte 1,12 g/cm<sup>3</sup>

5 [2] Polyamid im Beispiel 2: Polyamid 46, Schmelzpunkt 295°C, spezifische Dichte 1,18 g/cm<sup>3</sup>

[3] Syndiotaktisches Polystyrol: Mw = 300.000, Syndiotaktizität 96%

[4] Polystyrolcopolymeres: Poly(styrol-co-maleinsäureimid), Mw = 150.000, Gehalt an Maleimidgruppen 39 mol%, Glasübergangstemperatur 195 °C

10 [5] Schlagzähmodifizier: Styrol-Ethylen/Butadien-Styrol-Triblockcopolymer, MFR [g/10min] kleiner 1 bei 230°C/5kg; Styrol/EB-Verhältnis 30/70

[6] Schlagzähmodifizier: Maleinsäureanhydridgepfropftes Ethylen-Octen-Copolymeres, MFR [g/10min] 1,2 bei 190°C/2,16kg; mittlerer Propfungsgrad

[7] Polyamid im Vergleichsbeispiel 2: Polyamid 6, Schmelzpunkt 220°C, spezifische Dichte 1,10 g/cm<sup>3</sup>

15 [8] PPE: Polyphephenether, Viskosität 0,40 dl/g

[9] Schlagzähmodifizier: Maleinsäureanhydridgepfropftes Styrol-Ethylen/Butadien-Styrol-Triblockcopolymer, MFR [g/10min] 22 bei 230°C/5kg; Styrol/EB-Verhältnis 30/70

[10] Triax 1180 von Fa Monsanto

20

Vergleichsbeispiel 2:

In einem Doppelschneckenextruder mit Dosiereinrichtung für Granulate werden bei Temperaturen größer 270°C granulatförmiges syndiotaktisches Polystyrol [3], Poly-

25 amid [7], Schlagzähmodifizier [6], Ölverstrecktes Ethylen-Octen-Copolymeres und Fumarsäuregepfropftes PPO dosiert. Die Mischung wird aufgeschmolzen, strangförmig extrudiert und geschnitten. Das resultierende Thermoplastgemisch hat die in der Tabelle angegebenen Eigenschaften.

Beispiel 1:

5 In einem Doppelschneckenextruder mit Dosiereinrichtung für Granulate werden bei Temperaturen größer 270°C granulatförmiges syndiotaktisches Polystyrol [3], Polystyrolcopolymeres [4], Polyamid [1] und Schlagzähmodifizier [5] dosiert. Die Mischung wird aufgeschmolzen, strangförmig extrudiert und geschnitten. Das resultierende Thermoplastgemisch hat die in der Tabelle angegebenen Eigenschaften.

Beispiel 2:

10 In einem Doppelschneckenextruder mit Dosiereinrichtung für Granulate werden bei Temperaturen größer 270°C granulatförmiges syndiotaktisches Polystyrol [3], Polystyrolcopolymeres [4], Polyamid [1] und Schlagzähmodifizier [6] dosiert. Die Mischung wird aufgeschmolzen, strangförmig extrudiert und geschnitten. Das resultierende Thermoplastgemisch hat die in der Tabelle angegebenen Eigenschaften.

15

Beispiel 3:

20 In einem Doppelschneckenextruder mit Dosiereinrichtung für Granulate werden bei Temperaturen größer 295°C granulatförmiges syndiotaktisches Polystyrol [3], Polystyrolcopolymeres [4], Polyamid [2] und Schlagzähmodifizier [5] dosiert. Die Mischung wird aufgeschmolzen, strangförmig extrudiert und geschnitten. Das resultierende Thermoplastgemisch hat die in der Tabelle angegebenen Eigenschaften.

Beispiel 4:

25 In einem Doppelschneckenextruder mit Dosiereinrichtung für Granulate werden bei Temperaturen größer 295°C granulatförmiges syndiotaktisches Polystyrol [3], Polystyrolcopolymeres [4], Polyamid [2] und Schlagzähmodifizier [6] dosiert. Die Mischung wird aufgeschmolzen, strangförmig extrudiert und geschnitten. Das resultierende Thermoplastgemisch hat die in der Tabelle angegebenen Eigenschaften.

30 Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäß Zusammensetzungen, Tabelle 2 die mechanischen Eigenschaften gemäß den Vergleichsbeispielen 1-3.

Tabelle 1

Eigenschaft	Einheit	Norm	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
E-Modul	[MPa]	ISO 527	2670	2430	2597	2490
Schlagzähigkeit	[kJ/m <sup>2</sup> ]	ISO 179	OBr*	OBr*	80,0	56,0
Vicat B50	[°C]	DIN ISO 306	180	171	190	184
Heat Sag Test [Durchbiegung bei 250°C]	[mm]		9	9	4	6
Längenaus- dehnungs- koeffizient 23°C/80°C	[x10 <sup>-6</sup> ]	DIN 53752	84,3	89,0	63,0	82,0
MFR [280°C/5kg]	[g/10min]	DIN ISO 1133	26,7	23,7	92,8 **	14,5 **

\* OBr = Ohne Bruch

5 \*\* bei 300°C/5kg

\*\*\* nb = nicht bekannt

Tabelle 2

Eigenschaft	Einheit	Norm	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3
E-Modul	[MPa]	ISO 527	2100	2330	1950
Schlagzähigkeit	[kJ/m <sup>2</sup> ]	ISO 179	OBr*	OBr*	OBr*
Vicat B50	[°C]	DIN ISO 306	172	140	114
Heat Sag Test [Durchbiegung bei 250°C]	[mm]		24	Nicht mehr messbar (Ab- weichung 90°)	83
Längenaus- dehnungs- koeffizient 23°C/80°C	[x10 <sup>-6</sup> ]	DIN 53752	90,0	107,0	90,0
MFR [280°C/5kg]	[g/10min]	DIN ISO 1133	12,0	24,7	10,0**

10

\* Ohne Bruch

\*\* bei 250°C/5kg

## Patentansprüche

1. Polymerzusammensetzung, geeignet zur Herstellung von Karosserieverkleidungsteilen, die im Heat Sag Test bei 250°C über einen Zeitraum von 30 Minuten eine Durchbiegung kleiner 15 mm aufweist.

5 2. Polymerzusammensetzung, umfassend

- (A) ein Polyamid,
- (B) ein syndiotaktisches monovinylaromatisches Homo- oder Copolymer,
- (C) ein Polystyrol-Copolymer oder Polystyrol-Pfropfcopolymer,

10 (D) einen Schlagzähmodifizier.

3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei Komponente (A) ausgewählt ist aus der Gruppe Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 46, Polyamid MXD6 oder aus einer Mischung dieser Polyamide.

15

4. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei Komponente (B) ein syndiotaktisches Polystyrol-Homo- oder Copolymeres mit 80-100% syndiotaktischen Diaden, einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 50.000 bis 2.500.000 und einem Schmelzpunkt von 160 bis 310°C ist.

20

5. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe Poly(styrol-co-acrylnitril)-; Poly(styrol-co-methylvinyloxazo-lin)-; Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)-; Poly(styrol-co-methylvinyloxazolin-co-acrylnitril)-; Poly(styrol-co-maleinsäureimid)-copolymer oder aus einer Mischung dieser Copolymere.

25

6. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei in Komponente (C) das Polystyrol-Pfropfcopolymer aus syndiotaktischem Polystyrol durch Pfropfen von Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid oder (Meth)acrylsäure und deren Ester entstanden ist.

5

7. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei Komponente (D) ausgewählt ist aus der Gruppe Mischpolymerisate des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und anderen Comonomeren, hydrierte Produkte und/oder solche, die durch Pfropfen mit Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure und deren Ester entstanden sind; unpolare oder polare Olefinhomo- und Copolymer, die durch Pfropfen mit Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure und deren Ester entstanden sind, oder carbonsäurefunktionalisierte Copolymer wie Poly(ethen-co-(meth)acrylsäure) oder Poly(ethen-co-1-olefin-co-(meth)acrylsäure), wobei die Säuregruppen teilweise 10 mit Metallionen neutralisiert sind.

10

8. Polymerzusammensetzung nach den Ansprüchen 2 und 5, wobei Komponente (C) ein Poly(styrol-co-maleinsäureimid)-copolymeres mit einem Rest unreaktierter Maleinsäureanhydridgruppen ist.

15

9. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei der Gehalt an unreaktierten Maleinsäureanhydridgruppen bei dem Poly(styrol-co-maleinsäureimid)-copolymeren zwischen 0,1 und 10 Mol% liegt.

20

10. Polymerzusammensetzung nach den Ansprüchen 8 und 9, wobei die Glasübergangstemperatur des Poly(styrol-co-maleinsäureimid)-copolymeren zwischen 150 und 195°C liegt.

25

11. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zusätzlich umfassend die Zugabe von bis zu 200 Gewichtsanteilen, bezogen auf Komponente (A), in Form von bis zu 5 Gewichtsanteilen Gleit- oder Verarbeitungshilfsmittel, bis zu 5 Gewichtsanteilen Pigmente, bis zu 2 Gewichtsanteilen Nukleierungsmittel, bis zu 1 Gewichtsanteil Stabilisatoren, bis zu 2 Gewichtsanteilen Treibmittel, bis zu 2 Gewichtsanteilen Antistatika, bis 30 zu 100 Gewichtsanteilen Prozessöle, bis zu 100 Gewichtsanteilen Füllstoffe und/oder Flammschutzmittel.

35

12. Polymerzusammensetzung nach Ansprüchen 2 bis 10, wobei zusätzlich Glasfasern enthalten sind.
- 5 13. Polymerzusammensetzung nach Ansprüchen 2 bis 11, wobei zusätzlich Leitfähigkeitsadditive enthalten sind.
- 10 14. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 13, wobei das Leitfähigkeitsadditiv ein Leitruß mit einer Teilchengröße zwischen 10 und 60 nm, einer Stickstoff-Adsorption zwischen 30 und 1500 m<sup>2</sup>/g und einer Dibutylphthalat-Adsorption zwischen 40 und 450 cm<sup>3</sup>/100g ist.
- 15 15. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polymerzusammensetzung wie in den Ansprüchen 2 bis 14 definiert ist.
16. Verwendung einer Polymerzusammensetzung nach den Ansprüchen 2 bis 15 zur Herstellung von Karosserieverkleidungsteilen im Automobilbau.
- 20 17. Karosserieverkleidungsteile nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei diese Karosserieverkleidungsteile umfassen Kotflügel, Stoßfänger, Seitenteile, Tankklappen, Schwellerleisten und/oder Türaußenhäute.
- 25 18. Herstellung der Karosserieverkleidungsteile nach einem der Ansprüche 1, 16 und 17 durch Spritzguss- und/oder Gasinnendruckverfahren.

Rehau, den 02.05.2002  
dr.we-zh

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 03/10201

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08L77/00 C08L77/02 C08L77/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 914 370 A (MASUYAMA AKITOSHI ET AL) 22 June 1999 (1999-06-22) column 2, line 32 - column 3, line 30 column 4, line 32 - column 5, line 44 column 8, lines 6-40 column 8, line 46 - column 9, line 23 the whole document	2-5,7-18
Y	EP 0 784 080 A (DSM NV) 16 July 1997 (1997-07-16) the whole document	2,6
Y	-----	2,6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

26 April 2004

Date of mailing of the International search report

06/05/2004

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
**PCT/EP03/10201**

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: 1 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box I.2

## Claim 1

The current claim 1 is directed to a product defined by means of the following parameter:

P1: polymer composition which in the heat sag test at 250° for a period of 30 minutes displays a deformation of less than 15 mm.

In the given context, the use of this parameter must be considered to result in a lack of clarity (PCT Article 6). It is not possible to compare the parameter chosen by the applicant with that disclosed by the prior art. The lack of clarity is such that it is not possible to carry out a complete meaningful search. The search was therefore restricted to claims 2 to 18.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10201

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5914370	A 22-06-1999	JP	3139516 B2	05-03-2001
		JP	6116455 A	26-04-1994
		AT	214724 T	15-04-2002
		DE	69331724 D1	25-04-2002
		DE	69331724 T2	22-08-2002
		EP	0591823 A1	13-04-1994
EP 0784080	A 16-07-1997	BE	1009904 A3	07-10-1997
		AT	234896 T	15-04-2003
		DE	69626772 D1	24-04-2003
		DE	69626772 T2	04-09-2003
		EP	0784080 A1	16-07-1997
		ES	2194952 T3	01-12-2003
		JP	9216989 A	19-08-1997
		US	5948858 A	07-09-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/10201

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08L77/00 C08L77/02 C08L77/06													
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK													
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 C08L													
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen													
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data													
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Kategorie*</th> <th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th>Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5 914 370 A (MASUYAMA AKITOSHI ET AL) 22. Juni 1999 (1999-06-22) Spalte 2, Zeile 32 – Spalte 3, Zeile 30 Spalte 4, Zeile 32 – Spalte 5, Zeile 44 Spalte 8, Zeilen 6-40 Spalte 8, Zeile 46 – Spalte 9, Zeile 23 das ganze Dokument</td> <td>2-5,7-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>EP 0 784 080 A (DSM NV) 16. Juli 1997 (1997-07-16) das ganze Dokument</td> <td>2,6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>EP 0 784 080 A (DSM NV) 16. Juli 1997 (1997-07-16) das ganze Dokument</td> <td>2,6</td> </tr> </tbody> </table>		Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	X	US 5 914 370 A (MASUYAMA AKITOSHI ET AL) 22. Juni 1999 (1999-06-22) Spalte 2, Zeile 32 – Spalte 3, Zeile 30 Spalte 4, Zeile 32 – Spalte 5, Zeile 44 Spalte 8, Zeilen 6-40 Spalte 8, Zeile 46 – Spalte 9, Zeile 23 das ganze Dokument	2-5,7-18	Y	EP 0 784 080 A (DSM NV) 16. Juli 1997 (1997-07-16) das ganze Dokument	2,6	Y	EP 0 784 080 A (DSM NV) 16. Juli 1997 (1997-07-16) das ganze Dokument	2,6
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.											
X	US 5 914 370 A (MASUYAMA AKITOSHI ET AL) 22. Juni 1999 (1999-06-22) Spalte 2, Zeile 32 – Spalte 3, Zeile 30 Spalte 4, Zeile 32 – Spalte 5, Zeile 44 Spalte 8, Zeilen 6-40 Spalte 8, Zeile 46 – Spalte 9, Zeile 23 das ganze Dokument	2-5,7-18											
Y	EP 0 784 080 A (DSM NV) 16. Juli 1997 (1997-07-16) das ganze Dokument	2,6											
Y	EP 0 784 080 A (DSM NV) 16. Juli 1997 (1997-07-16) das ganze Dokument	2,6											
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen													
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie													
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist													
*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *V* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist													
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>26. April 2004</b>													
Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts <b>06/05/2004</b>													
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016													
Bevollmächtigter Bediensteter <b>Leroy, A</b>													

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/10201**Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr. 1  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2.  Ansprüche Nr. 1  
weil sie sich auf Teile der Internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle Internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3.  Ansprüche Nr. 1  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

**Siehe zusätzblatt****Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. 1.
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der Internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

## Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1

Die geltenden Patentansprüche 1 ist auf ein Produkt, das mittels folgender Parameter definiert wird, zu beziehen:  
P1: Polymerzusammensetzung die im "HEAT SAG TEST" bei 250°C über einen Zeitraum von 30 Minuten ein Durchbiegung kleiner 15mm aufweist.

Die Verwendung dieser Parameter muss im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Artikel 6 PCT erscheinen. Es ist unmöglich, die vom Anmelder gewählten Parameter mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik hierzu offenbart. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, dass er eine sinnvolle vollständige Recherche unmöglich macht. Daher wurde die Recherche beschränkt auf Ansprüche 2 bis 18.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5914370	A	22-06-1999	JP	3139516 B2		05-03-2001
			JP	6116455 A		26-04-1994
			AT	214724 T		15-04-2002
			DE	69331724 D1		25-04-2002
			DE	69331724 T2		22-08-2002
			EP	0591823 A1		13-04-1994
EP 0784080	A	16-07-1997	BE	1009904 A3		07-10-1997
			AT	234896 T		15-04-2003
			DE	69626772 D1		24-04-2003
			DE	69626772 T2		04-09-2003
			EP	0784080 A1		16-07-1997
			ES	2194952 T3		01-12-2003
			JP	9216989 A		19-08-1997
			US	5948858 A		07-09-1999